

(4-ARYLBUTYL) SYCLOHEXANE DERIVATIVE

Patent number: JP3066632
Publication date: 1991-03-22
Inventor: SUTEFUAN KERII; FURANSU REENHOUTSU
Applicant: HOFFMANN LA ROCHE

Also published as:

EP0410233 (A2)
 EP0410233 (A3)
 EP0410233 (B1)

Classification:
 - **international:** C07C13/28; C07C17/00; C07C17/26; C07C25/18;
 C07C43/21; C07C69/75; C07C69/773; C07C69/92;
 C07C255/50; C07D213/30; C07D213/55; C07D213/62;
 C07D213/79; C07D239/26; C07D239/34; C07D241/12;
 C07D241/18; C07D319/06; C09K19/30; C09K19/34

- **European:**

Application number: JP19900195075 19900725

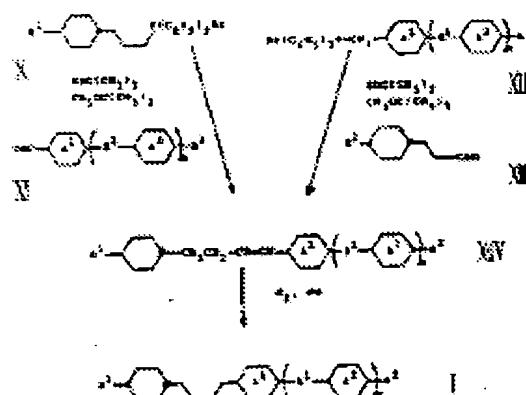
Priority number(s): CH19900001239 19900410; CH19890002779 19890725

Abstract not available for JP3066632

Abstract of correspondent: **EP0410233**

Compounds of the formula
 in which

n is the number 0 or 1; R<1> is a group R<3> or R<3>-A<3>-Z<2>- and R<2> is a group R<4> or R<4>-A<4>-Z<3>-; ring A<1> is 1,4-phenylene which is unsubstituted or substituted by halogen, cyano and/or methyl and in which 1 or 2 CH groups are optionally replaced by nitrogen; A<3>, A<4> and ring A<2> independently of one another are 1,4-phenylene which is unsubstituted or substituted by halogen, cyano and/or methyl and in which 1 or 2 CH groups are optionally replaced by nitrogen, or trans-1,4-cyclohexylene, trans-1,3-dioxane-2,5-diyl, 1-cyano-trans-1,4-cyclohexylene, bicyclo[2.2.2]octane-1,4-diyl, naphthalene-2,6-diyl, tetralin-2,6-diyl or trans-decalin-2,6-diyl; Z<1>, Z<2> and Z<3> independently of one another are a single covalent bond, -COO-, -OOC-, -CH2O-, -OCH2-, -CH2CH2-, -C IDENTICAL C-, -(CH2)3O-, -O(CH2)3-, -(CH2)4- or the trans-form of -CH=CH-CH2O- or -OCH2-CH=CH-; R<3> and R<4> independently of one another are halogen, cyano, -NCS, -CF3, -OCF3 or alkyl in which a >CH-CH< is optionally replaced by >C=C< and/or one or two non-adjacent methylene groups are optionally replaced by -O-, -COO- and/or -OOC- and/or a methylene group is optionally replaced by -CHX-; and X is halogen, cyano or methyl, and liquid-crystalline mixtures which contain such compounds, and the use for electrooptical purposes.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑪ 公開特許公報 (A) 平3-66632

⑫ Int. Cl. 5

C 07 C 13/28
17/00
17/26

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)3月22日

7537-4H
8619-4H
8619-4H※

審査請求 未請求 請求項の数 13 (全22頁)

⑭ 発明の名称 (4-アリールブチル)シクロヘキサン誘導体

⑮ 特 願 平2-195075

⑯ 出 願 平2(1990)7月25日

優先権主張 ⑰ 1989年7月25日 ⑱ スイス(CH)⑩2779/89-2
⑰ 1990年4月10日 ⑱ スイス(CH)⑩1239/90-3⑰ 発明者 ステファン・ケリー スイス国、ツェーハー - 4313 メーリン、ザリネンシュ
トラーセ 3・エー⑰ 発明者 フランス・レーンホウ ベルギー国、ビー - 3590 アツヘル、コーレベルクラン
ツ 33⑯ 出願人 エフ・ホフマンーラ スイス国、バーゼル、グレンツアーヘルストラツセ 124
ロシエ アーゲー⑰ 代理人 弁理士 津国 鑑 外1名
最終頁に続く

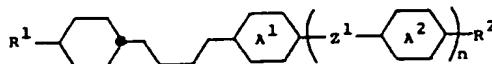
明細書

1. 発明の名称

(4-アリールブチル)シクロヘキサン誘
導体

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



[式中、nは、0又は1の数を表し；R¹は、基R³又はR³—A¹—Z¹—を表し、R²は、基R⁴又はR⁴—A¹—Z¹—を表し；環A¹は、非置換又はハロゲン、シアノ及び/又はメチルで置換された1,4-フェニレン(場合によっては、1個のCH基又は2個のCH基は、窒素によって置換されていてもよい)を表し；A²、A³及び環A³は、それぞれ独立して、非置換又はハロゲン、シアノ及び/又はメチルで置換された1,4-フェニレン(場合によっては1個のCH基又は2個のCH基は窒素によって置換されていてもよい)；又はトランス-1,4-シクロ

ヘキシレン、トランス-1,3-ジオキサン-

2,5-ジイル、1-シアノトランス-1,4-

-シクロヘキシレン、ビシクロ[2.2.2]オ

クタン-1,4-ジイル、ナフタレン-2,6-

-ジイル、テトラリン-2,6-ジイルもしくは

トランス-デカリン-2,6-ジイルを表し；

Z¹、Z²及びZ³はそれぞれ独立して、共有単結合、—COO—、—OOC—、—CH₂O—、—OCH₃—、—CH₂CH₂—、—C≡C、—(CH₂)₃O—、—O(CH₂)₃—、—(CH₂)₄—又はトランス形の—CH=CH-CH₂O—もしくは—OCH₂—CH=CH—を表し；R¹及びR²は、それぞれ独立して、ハロゲン、シアノ、—NCS、—CF₃、—OCF₃又はアルキル(場合によっては、1個

の>CH—CH<は>C=C<によって置換され

ていてもよく、及び/又は場合によっては、1個

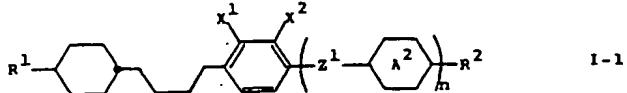
のメチレン基又は2個の非隣接のメチレン基は

—O—、—COO—及び/又は—OOC—によっ

て置換されていてもよく、及び/又は場合によっ

ては、1個のメチレンは $-CH_2X-$ によって置換されていてもよい)を表し; Xはハロゲン、シアノ又はメチルを表す]で示される化合物。

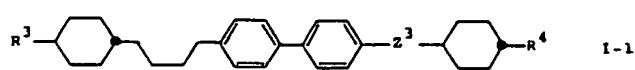
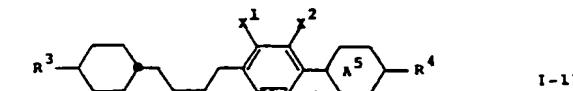
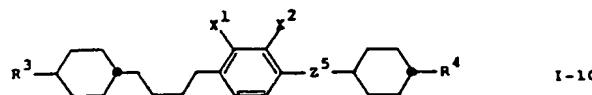
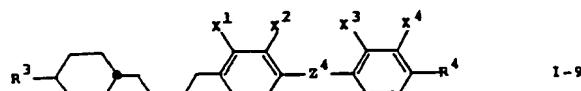
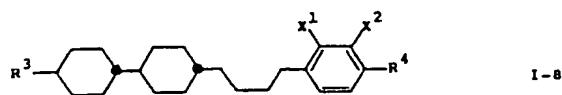
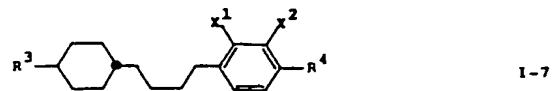
(2) 一般式



(式中、n、R¹、R²、Z¹及び環A¹は請求項1に記載した定義を表し、X¹及びX²は、それぞれ独立して、水素、ハロゲン、シアノ又はメチルを表す)で示される請求項1の化合物。

(3) A¹及びA²がそれぞれ独立してトランス-1, 4-シクロヘキシレン又は非置換又はハロゲン、シアノ及び/又はメチルで置換された1, 4-フェニレンを表す、請求項1又は2に記載の化合物。

(4) 環A¹が非置換の1, 4-フェニレン、ハロゲン、シアノ及び/又はメチルで一置換又は2, 3-二置換されている1, 4-フェニレン、又はトランス-1, 4-シクロヘキシレン、



(式中、R¹、R²及びZ¹は請求項1に記載した定義を表し; X¹、X²、X³及びX⁴はそれぞれ独立して、水素、ハロゲン、シアノ又はメチルを表す)で示される請求項1～5の何れか1項に記載の化合物。

トランス-1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイール、1-シアノ-トランス-1, 4-シクロヘキシレン、ビシクロ[2.2.2]オクタン-1, 4-ジイル、ナフタレン-2, 6-ジイル、テトラリン-2, 6-ジイル、トランス-デカリン-2, 6-ジイル、ピリジン-2, 5-ジイル、ピリミジン-2, 5-ジイル又はピラジン-2, 5-ジイルを表す請求項1～3の何れか1項に記載の化合物。

(5) Z¹、Z²及びZ³が、それぞれ、共有単結合を表し、又は基Z¹、Z²及びZ³の1個が、また、-COO-、-OOC-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CH₂-、-C≡C-、-(CH₂)₂O-、-O(CH₂)₃-、-(CH₂)₄-又はトランス形の-CH=CH-CH₂O-もしくは-OCH₂-CH=CH-である請求項1～4の何れか1項に記載の化合物。

(6) 一般式

チルを表し; Z¹は共有単結合、-COO-、-OOC-又は-C≡C-を表し; Z²は共有単結合、-OOC-、-OCH₂-、-CH₂-、-C≡C-、-O(CH₂)₃-、-(CH₂)₄-又はトランス形の-OCH₂-CH=CH-を表し; 及び環A¹がピリジン-2, 5-ジイル、ピリミジン-2, 5-ジイル、ピラジン-2, 5-ジイル、トランス-1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイル、ビシクロ[2.2.2]オクタン-1, 4-ジイル、ナフタレン-2, 6-ジイル、テトラリン-2, 6-ジイル又はトランス-デカリン-2, 6-ジイルを表す)で示される請求項1～5の何れか1項に記載の化合物。

(7) X¹、X²、X³及びX⁴がそれぞれ独立して水素又はフッ素を表す請求項2又は6に記載の化合物。

(8) R¹及びR²がそれぞれ独立してアルキル(場合によっては1個の>CH-CH<は>C=C<に置換されていてもよく、及び/又は場合に

よっては 1 個のメチレン基又は 2 個の非隣接のメチレン基は -O-、-COO- 及び / 又は -OOC- によって置換されていてもよく、及び / 又は場合によっては 1 個のメチレン基は -CHX- によって置換されていてもよい) を表し、又は R⁴ はまたハロゲン、シアノ、-NCS、-CF₃ 又は -OCF₃ を表す請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項に記載の化合物。

(9) R⁴ 及び R⁵ がそれぞれ最大 18、好ましくは最大 12 の炭素原子を有する請求項 1 ~ 8 の何れか 1 項に記載の化合物。

(10) R⁴ がアルキル、アルケニル、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルコキシカルボニル、アルケニルオキシカルボニル、アルカノイルオキシ又はアルケノイルオキシ、好ましくはアルキル又はアルケニルを表す請求項 1 ~ 9 の何れか 1 項に記載の化合物。

(11) R⁴ がアルキル、アルケニル、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルコキシカルボニル、アルケニルオキシカルボニル、アルカノイルオキ

セル、ねじれネマチック構造を有する TN (ねじれネマチック) セル及び STN (超ねじれネマチック) セル、SBE (超複屈折効果) セル、コレステリック-ネマチック相転移を有する相変化セル及び OMI (光学モード干渉) セルである。もっとも普通の表示装置は、シャドーヘルフリッヒ効果 (Schadt-Helfrich effect) に基づくものであり、ねじれネマチック構造を有する。

さらに、キラルなチルト (傾斜) スメクチック液晶に基づく電気光学装置は、Appl. Phys. Lett. 36, 899 (1980) 及び Recent Developments in Condensed Matter Physics 4, 309 (1981) に提案されている。この場合においては、これらの物質の強誘電性質が利用される。チルトスメクチック相として、例えばスメクチック C、F、G、H、I 及び K 相が適している。特に高い応答速度を可能にするスメクチック C 相が一般に好ましい。キラルなチルト相は、通常、S₀^{*}、S₁^{*}など (* はキラルティーを表す) によって表される。

シ、アルケノイルオキシ、ハロゲン、シアノ、-NCS、-CF₃ 又は -OCF₃ を表す請求項 1 ~ 10 の何れか 1 項に記載の化合物。

(12) 少なくとも 1 種の成分が請求項 1 記載の式 I の化合物である少なくとも 2 種の成分を有する液晶混合物。

(13) 電気光学目的に対する請求項 1 記載の式 I の化合物の使用。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、(4-アリールブチル) シクロヘキサンの新規な誘導体、このような化合物を含有する液晶混合物及び電気光学目的に対するこのような化合物の使用に関するものである。

液晶は、このような物質の光学的性質が、かけられた電圧により影響され得るので、主に表示装置における誘導体として使用される。液晶を基にした電気光学装置は、当該技術に精通した者によく知られており、種々な作用に基づくことができる。このような装置の例は、動的散乱を有するセル、DAP (配向相変形) セル、ゲスト/ホスト

液晶物質は、良好な化学的及び熱的安定性ならびに電場及び電磁放射に対する高い安定性を有しているなければならない。さらに、液晶物質は、低粘度を有しているなければならない、そしてセルにおいて短応答時間、低しきい電位及び高コントラストを与えるなければならない。さらに、普通の操作温度において、液晶は、適当な中間相、例えばネマチック、コレステリック又はキラルなチルトスメクチック相を有しているなければならない。さらに電導度、誘電異方性及び光学異方性のような性質は、セルの型及び適用フィールドに依存する種々な必要条件を満たさなければならない。例えば、ねじれネマチック構造を有するセルに対する物質は、正の誘電異方性及び可能な限り低い電導度を有しているなければならない。高い光学異方性を有する液晶物質における一般的な重要性のほかに、最近、特に盛んに要望されている液晶表示器に対する低い光学異方性を有する物質、例えばテレビジョンセットにおける TFT (薄膜トランジスター) 適用の場合において重要性が増大してい

る。他方、キラルなチルトスメクチック液晶は、十分に高い自発分極を有していなければならぬ。

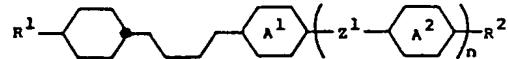
性質を最適にするために、液晶は、一般に、いくつかの成分の混合物として使用される。それ故に、成分が相互に良好な混和性を有するということが重要である。コレステリック混合物は、好ましくは、1種又は2種以上の光学的に活性なドーピング物質及びネマチック液晶物質からなることができ、そして強誘電液晶は、好ましくは、1種又は2種以上の光学的に活性なドーピング物質及びチルトスメクチック相を有する液晶物質からなることができる。

西独公開特許26 17 593号及び西独公開特許32 25 290号は、2個又はそれ以上の環が存在する液晶成分は、2個以上の鎖原子を有する架橋基、例えば- $(CH_2)_n$ -基を介して結合したものでもよいことを開示している。しかし、互変中間相は四環式化合物について（架橋基としてエステル基を有するある種の三環式化合

アノートラヌス-1, 4-シクロヘキシレン、ビシクロ[2.2.2]オクタン-1, 4-ジイル、ナフタレン-2, 6-ジイル、テトラリン-2, 6-ジイルもしくはトランス-デカリン-2, 6-ジイルを表し； Z' 、 Z'' 及び Z''' はそれぞれ独立して、共有単結合、-COO-、-OOC-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CH₂CH₂-、-C≡C-、-(CH₂)₂O-、-O(CH₂)₂-、-(CH₂)₄-又はトランス形の-CH=CH-CH₂O-もしくは-OCH₂-CH=CH-を表し； R' 及び R'' はそれぞれ独立してハロゲン、シアノ、-NCS、-CF₃、-OCF₃又はアルキル（場合によっては、1個の>CH-CH<は>C=C<によって置換されていてもよく、及び/又は場合によっては、1個のメチレン基又は2個の非隣接のメチレン基は-O-、-COO-及び/又は-OOC-によって置換されていてもよく、及び/又は場合によっては1個のメチレン基は-CHX-によって置換

物についてと同様に）のみ見出されており、澄明点は架橋基に2個の鎖原子を有する、又は直接、環に結合している対応化合物の場合よりもかなり低い。

本発明の目的は、一般式



[式中、 n は0又は1の数を表し； R' は基 R' 又は $R''-A^1-Z^1$ を表し、 R'' は基 R'' 又は $R''-A^1-Z^1-$ を表し；環 A^1 は、非置換又はハロゲン、シアノ及び/又はメチルで置換された1, 4-フェニレン（場合によっては1個のCH基又は2個のCH基は窒素によって置換されていてもよい）を表し； A^2 、 A^3 及び環 A^3 はそれぞれ独立して、非置換又はハロゲン、シアノ及び/又はメチルで置換された1, 4-フェニレン（場合によっては1個のCH基又は2個のCH基は窒素によって置換されていてもよい）；又はトランス-1, 4-シクロヘキシレン、トランス-1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイル、1-シ

されていてもよい）を表し；そしてXはハロゲン、シアノ又はメチルを表す]で示される化合物を提供することである。

驚くことに、式Iの化合物は、シクロヘキサン環と芳香族環の間にブタン架橋基を有しているが、架橋基の高い柔軟性にもかかわらず、液晶相を形成する顕著な傾向を有していることが判明した。式Iの光学的に不活性な化合物は、たいてい、ネマチック、スメクチックA及び/又はチルトスメクチック（主としてSc相を有し、式Iの光学的に活性な化合物は、たいてい、コレステリック、スメクチックA及び/又はキラルなチルトスメクチック（主としてSc'相を有する）。これらの中間相型は、特に、液晶混合物中のネマチック、コレステリック又はキラルなチルトスメクチック相を形成するのに適している。しかし高い秩序性のスメクチック相を有する式Iの化合物、たとえばスメクチックB相はまた、通常の液晶物質がもつ良好な混和性を有する。したがって、本発明は、液晶物質のさらなる最適化と変性

のための広範囲な新規な成分及び混合物を提供する。

式Iの化合物は、高い化学的安定性及び電場及び磁場に対する高い安定性を有している。式Iの化合物は、無色であり、容易に製造することができ、そして相互の及び既知の液晶物質への非常に良好な溶解性を有している。さらに、式Iの化合物は、低い粘度を有し、表示装置において短い応答時間を与える。

式Iの化合物の性質は、環及び置換基の数及び定義により広範囲に変化することができる。例えば、芳香族環は、高い値の光学異方性を与える、飽和環は低い値の光学異方性を与える。透明点の増大は、例えば、1個又は2個以上の追加的な環の影響により達成することができる。シアノ、ハロゲン、-NCS、-CF₃又は-OCF₃のような極性末端基、及びビリミジン-2, 5-ジイル、トランス-1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイルなどのような環は、誘電異方性を増大し、ビリダシン-3, 6-ジイル、1-シアノ-トラン

“非置換又はハロゲン、シアノ及び/又はメチルで置換された1, 4-フェニレン（場合によっては、1個のCH基又は2個のCH基は窒素によって置換されていてもよい）”なる用語は、1, 4-フェニレン、2-フルオロ-1, 4-フェニレン、2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレン、2-クロロ-1, 4-フェニレン、2-ブロモ-1, 4-フェニレン、2-シアノ-1, 4-フェニレン、2, 3-ジシアノ-1, 4-フェニレン、2-メチル-1, 4-フェニレン、ビリジン-2, 5-ジイル、ピラジン-2, 5-ジイル、ビリミジン-2, 5-ジイル、ビリダシン-3, 6-ジイルなどのような基を包含する。好みの基は、1, 4-フェニレン、2-フルオロ-1, 4-フェニレン、2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレン、ピリジン-2, 5-ジイル、ピラジン-2, 5-ジイル及びビリミジン-2, 5-ジイルである。

“テトラリン-2, 6-ジイル”なる用語は、1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-2,

ス-1, 4-シクロヘキシレン、2, 3-ジシアノ-1, 4-フェニレンなどのような環は、誘電異方性を減少し、分子の軸線に平行であるのみでなく垂直である、誘電率に寄与する側ハロゲン及びシアノ置換基は、置換パターンによって、誘電異方性を増大又は厳守するために使用することができる。さらに、1個又は2個以上の環上の側置換基によって、中間相の範囲を変えることができ、高い秩序性をもつスメクチック相を形成することが可能な傾向を非常に抑制することができ、そしてまたしばしば溶解度を改善することができる。さらに、側鎖中のC=C二重結合によって、弾性、しきい電位、応答時間、中間相などを変えることができる。

本発明による化合物は、それ故に、望まれる性質に従う液晶混合物の最適化及び広い範囲の電気光学性質の変性を可能にする。

“ハロゲン”なる用語は、本発明の範囲においては、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素、特にフッ素又は塩素を表す。

6-ジイルを表す。“トランス-デカリン-2, 6-ジイル”なる用語は、トランス-デカヒドロナフタレンから誘導された2, 6-ジ置換基、特に(4 α H, 8 α BH)-デカヒドロナフタレン-2 α , 6 β -ジイルを包含する。

“アルキル（場合によっては、1個の>CH-CH<は>C=C<によって置換されていてもよく、及び/又は、1個のメチレン又は2個の非隣接のメチレンは-O-、-COO-及び/又は-OOC-によって置換されていてもよく、及び/又は場合によっては1個のメチレンは-CHX-によって置換されていてもよい）”なる用語は、アルキル、1E-アルケニル、3E-アルケニル、4-アルケニル、末端二重結合を有するアルケニル、アルコキシ、2E-アルケニルオキシ、3-アルケニルオキシ、末端二重結合を有するアルケニルオキシ、アルコキシアルキル、アルケニルオキシアルキル、アルコキシカルボニル、アルコキシカルボニルアルコキシ、アルカノイルオキシ、1-ハロアルキル、2-ハロアルキ

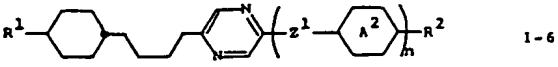
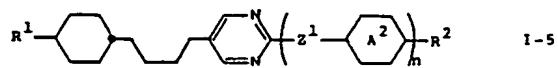
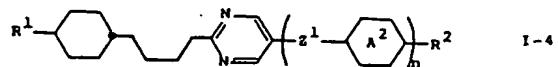
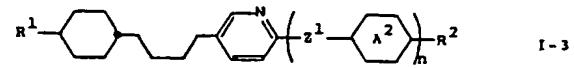
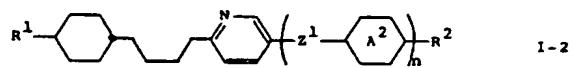
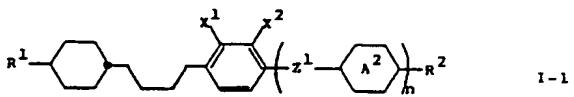
ル、2-ハロアルコキシ、2-ハロアルコキシカルボニル、1-シアノアルキル、2-シアノアルキル、2-シアノアルコキシ、2-シアノアルコキシカルボニル、1-メチルアルキル、2-メチルアルコキシ、2-メチルアルコキシカルボニルなどのような直鎖状及び分枝鎖状（場合によってはキラル）残基を包含する。好みしい基の例は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ベンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、1-メチルプロピル、1-メチルヘプチル、2-メチルブチル、3-メチルベンチル、ビニル、1E-プロベニル、1E-ブテニル、1E-ベンテニル、1E-ヘキセニル、1E-ヘブテニル、3-ブテニル、3E-ベンテニル、3E-ヘキセニル、3E-ヘブテニル、4-ベンテニル、4Z-ヘキセニル、4Z-ヘブテニル、5-ヘキセニル、6-ヘブテニル、7-オクテニル、8-ノネニル、9-デセニル、10-ウンデセニル、11-ドデセニル、メトキ

シカルボニル）エトキシ、アセトキシ、プロピオニルオキシ、ブチリオキシ、1-フルオロプロピル、1-フルオロベンチル、1-クロロプロピル、2-フルオロプロピル、2-フルオロベンチル、2-クロロプロピル、2-フルオロプロピルオキシ、2-フルオロブチルオキシ、2-フルオロベンチルオキシ、2-フルオロヘキシルオキシ、2-クロロプロピルオキシ、2-フルオロブチルオキシ、2-フルオロプロピルオキシカルボニル、2-フルオロブチルオキシカルボニル、2-フルオロベンチルオキシカルボニル、2-フルオロ-3-メチルブチルオキシカルボニル、2-フルオロ-4-メチルベンチルオキシカルボニル、2-クロロプロピルオキシカルボニル、1-シアノプロピル、1-シアノベンチル、2-シアノプロピル、2-シアノベンチル、2-シアノブチルオキシ、2-シアノブチルオキシ、2-シアノヘキシルオキシ、2-シアノブチルオキシカルボニル、2-シアノ-3-シアノブチルオキシカルボニル、2-シアノ-3

シ、エトキシ、プロピルオキシ、ブチルオキシ、ベンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、ウンデシルオキシ、ドデシルオキシ、1-メチル-ブロピルオキシ、1-メチルヘブチルオキシ、2-メチルブチルオキシ、3-メチルベンチルオキシ、アリルオキシ、2E-ブテニルオキシ、2E-ベンテニルオキシ、2E-ヘキセニルオキシ、2E-ヘブテニルオキシ、3-ブテニルオキシ、3Z-ベンテニルオキシ、3Z-ヘキセニルオキシ、3Z-ヘブテニルオキシ、4-ベンテニルオキシ、5-ヘキセニルオキシ、6-ヘブテニルオキシ、7-オクテニルオキシ、8-ノネニルオキシ、9-デセニルオキシ、10-ウンデセニルオキシ、11-ドデセニルオキシ、メトキシメチル、エトキシメチル、プロピルオキシメチル、アリルオキシメチル、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロピルオキシカルボニル、1-メチルプロピルオキシカルボニル、1-(メトキシカルボニル)エトキシ、1-(エトキ

-メチルブチルオキシカルボニル、2-シアノ-4-メチルベンチルオキシカルボニルなどである。

式Iの好みしい化合物は、一般式



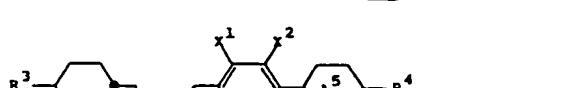
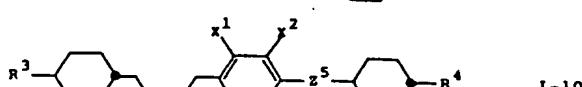
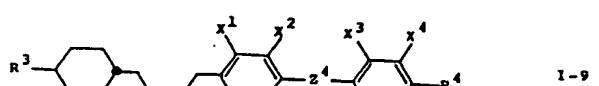
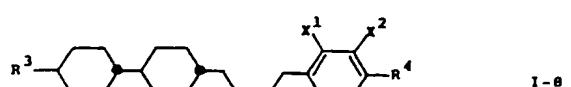
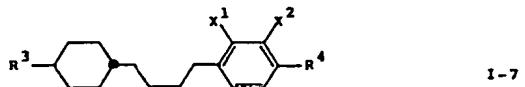
(式中、n、R'、R''、Z'及び環A'は前記の定義を有し、X'及びX''はそれぞれ独立して水素、ハロゲン、シアノ又はメチルを表す)で示される化合物である。

上記式I及びI-1からI-6において環A'は好ましくは非置換の1,4-フェニレン又はハロゲン、シアノ及び/又はメチルによって一置換又は2,3-二置換された1,4-フェニレン:トランス-1,4-シクロヘキシレン、トランス-1,3-ジオキサン-2,5-ジイル、1-シアノ-トランス-1,4-シクロヘキシレン、ピシクロ[2..2..2]オクタン-1,4-ジイル、ナフタレン-2,6-ジイル、テトラリン-2,6-ジイル、トランス-デカリン-2,6-ジイルを表し、又は式I及びI-1はまたビリジン-2,5-ジイル、ビリミジン-2,5-ジイル又はビリミジン-2,5-ジイルを表す。

好ましくはA'及びA''それぞれ独立してトランス-1,4-シクロヘキシレン又は非置換又はハロゲン、シアノ及び/又はメチルで置換された

し4個又は5個の環を有する化合物は、高い澄明点が望まれる場合(たとえば、澄明点の増大のためのドーピング物質としての使用、又はガスクロマトグラフィーの固定相としての使用)に好ましい。

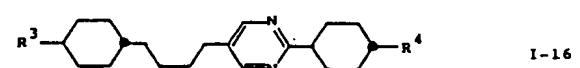
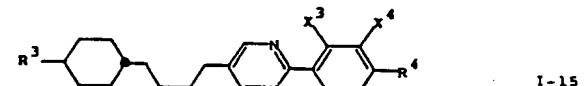
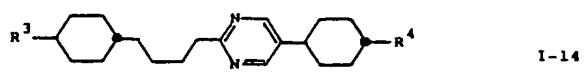
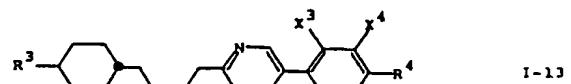
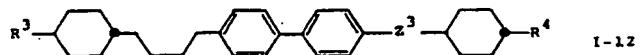
式Iの化合物の特に好ましい下位化合物群の例は、一般式



1,4-フェニレンを表し、特にトランス-1,4-シクロヘキシレンを表す。

好ましくはZ'、Z''及びZ'''はそれぞれ共有単結合を表し、又はZ'、Z''及びZ'''(好ましくはZ''')の基のうちの1個はまた-COO-、-OOC-、-CH₂O-、-OCH₂-、-CH₂CH₂-、-C≡C-、-(CH₂)₂O-、-O(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-又はトランス形の-CH=CH-CH₂O-もしくは-OCH₂-CH=CH-を表す。

式I及びI-1からI-6の二環式及び三環式化合物は、好ましい液晶混合物の基礎物質である。二環式化合物においてnは0の数を表し、R'はR''を表し、R''はR'''を表す。三環式化合物において、nは1の数を表し、R'はR''を表し、R''はR'''を表し: 又はnは0の数を表し、R'はR''-A'-Z'''-を表し、R''はR'''を表し: 又はnは0の数を表し、R'はR''を表し、R''はR'''-A'''-Z'''-を表す。しか



[式中R'、R''及びZ'''は前記の定義を有し: X'、X''、X'''及びX''''はそれぞれ独立して水素、ハロゲン、シアノ又はメチルを表し: Z'は、共有単結合、-COO-、-OOC-、又は-C≡C-を表し: Z''は、共有単結合、-OCH₂-、-CH₂CH₂-、-C≡C-、-O(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-又はトランス形の-OCH₂-CH=CH-を表し: 環A'''はビリジン-2,5-ジイル、ビリミ

シン-2, 5-ジイル、ピラシン-2, 5-ジイル、トランス-1, 3-シオキサン-2, 5-ジイル、ビシクロ[2, 2, 2]オクタン-1, 4-ジイル、ナフタレン-2, 6-ジイル、テトラリン-2, 6-ジイル又はトランス-デカルイン-2, 6-ジイルを表す]で示される化合物である。

一般に、側置換基を有さない、又は側フッ素置換基（好ましくは最大1個又は2個の側フッ素置換基）を有する式Iの化合物が好ましい。すなわち、前述の式I-1、I-7からI-11、I-13及びI-15において、置換基X¹、X²、X³及びX⁴は好ましくは水素又はフッ素を表し、特に水素であるか、置換基X¹、X²、X³及びX⁴のうちの1個又は2個はフッ素を表す。しかしながらフッ素のかわりに、他のハロゲン置換基、特に塩素もまた使用でき得ること、そして側メチル置換によってしばしば溶解度が改善でき、シアノ置換基によって強い側双極子モーメントが得られることは、当該技術に精通した者に明

環、特にベンゼン、ピリジン、ピリミジン又はピラジン環に結合して存在する。

前記式I及びI-1からI-16におけるR¹及びR²はそれぞれ好ましくは最大約18、特に最大12の炭素原子を有する。

ネマチック及びコレステリック液晶としての用途には、一般に、短い残基R³及びR⁴（例えば、最高12個、好ましくは最高7個の炭素原子の基）が好ましく、そして好ましくは、これらの基の1個は、また、ハロゲン、シアノ、-NCS、-CF₃又は-OCF₃を表すことができる。スマートチック液晶（特に、チルトスマートチック相）としての用途には、一般に、R³及びR⁴が、それぞれ独立して、アルキル（場合によっては、1個の>CH-CH<は>C=C<によって置換されていてもよく、及び/又は場合によっては、1個のメチレン又は2個の非隣接のメチレンは-O-、-COO-及び/又は-OOC-によって置換されていてもよく、及び/又は場合によっては、1個のメチレンは

らかであろう。

式I-11において、場合によってはピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環又は1, 3-ジオキサン環がベンゼン環の2-位又は5-位に結合して存在してもよい。

好ましくは残基R³及びR⁴のうちの最大1個（好ましくはR¹）はハロゲン、シアノ、-NCS、-CF₃又は-OCF₃を表す。すなわち、好ましくはR³及びR⁴はそれぞれ独立して、アルキル（場合によっては、1個の>CH-CH<は>C=C<によって置換されていてもよく、及び/又は場合によっては1個のメチレン基又は2個の非隣接のメチレン基は-O-、-COO-及び/又は-OOC-によって置換されていてもよく、及び/又は場合によっては1個のメチレン基は-CHX-によって置換されていてもよい）であるか、又は残基R³及びR⁴（好ましくはR¹）はまたハロゲン、シアノ、-NCS、-CF₃又はOCF₃を表す。末端ハロゲン原子及び-NCS基は好ましくは芳香族

-CHX-によって置換されていてもよい）を表し、R³及びR⁴中の炭素原子の総数が少なくとも10個、好ましくは少なくとも12個である化合物が好ましい。

好ましい基R³は、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルコキシカルボニル、アルケニルオキシカルボニル、アルカノイルオキシ及びアルケノイルオキシであり、特にアルキル及びアルケニルである。一般に、12個までの炭素原子を有する基R³が特に好ましい。好ましい基R⁴は、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルコキシカルボニル、アルケニルオキシカルボニル、アルカノイルオキシ及びアルケノイルオキシ（特に、アルキル、アルケニル、アルコキシ及びアルケニルオキシ）ならびにハロゲン（特に、フッ素及び塩素）、シアノ、-NCS、-CF₃及び-OCF₃である。一般に、12個までの炭素原子を有する基R⁴が特に好ましい。

それぞれ、直鎖状の基R³及びR⁴が一般に好

ましい。しかしながら、例えば、コレステリック液晶又はキラルなチルトスメクチック液晶に対するキラルなドーピング物質を得るためには、基R³及びR⁴の一方また両方は、好ましくは、分枝鎖キラルであることができ、及び／又は1個のメチレンの代りに基-C H X-（式中、Xはハロゲン（好ましくは、フッ素又は塩素）、シアノ又はメチルである）を有することができる。キラルなチルトスメクチック液晶としての用途で高い自発分極を得るためには、キラリティーの中心（すなわち、鎖の枝分れ又はハロゲン又はシアノ置換基）は、好ましくは環系に接近していなければならぬ。例えば基R³又はR⁴の1-又は2-位に存在せねばならない。さらに、液晶相を形成する傾向は、基本的に、1個のメチレン又は2個の非隣接のメチレンがとりわけ、天然の光学活性な酸やアルコールなどからのキラル残基（たとえば乳酸からの2-アルコキシカルボニルエトキシのような）の製造に使用され得る、-O-、-COO-及び／又は-OOC-によって置き換

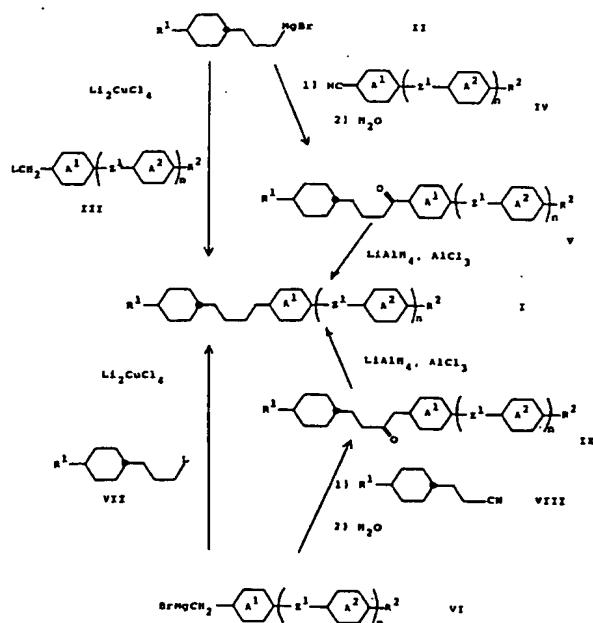
シ、8-ノネニルオキシ、9-デセニルオキシ、10-ウンデセニルオキシ、11-ドデセニルオキシなどは、末端位置に二重結合を有する好ましい基の例である。

式 I の化合物の製造は、それ自体既知の方法で行うことができる。好ましい方法を以下の図式 1 ～ 4 をもとに説明する。式 1 ～ 4 において R' 、 R'' 、 Z' 、 n 及び環 A' 及び A'' は前記の定義を有し、 L は反応で離脱する基（たとえばトシリル基）を表し、 R は $C_1 - C_2$ のアルキル基を表し、 R'' は、 1 個のアルキル基 [場合によっては、 1 個の $> CH - CH <$ は $> C = C <$ によって置換されていてもよく、 及び／又、 場合によっては 1 位に存在するのではないメチレン基は $- O -$ 、 $- COO -$ 又は $- OOC -$ によって置換されていてもよく、 及び／又は場合によっては 1 個のメチレン基は $- CHX -$ (X は前記の定義を有する) によって置換されていてもよい] を意味している。

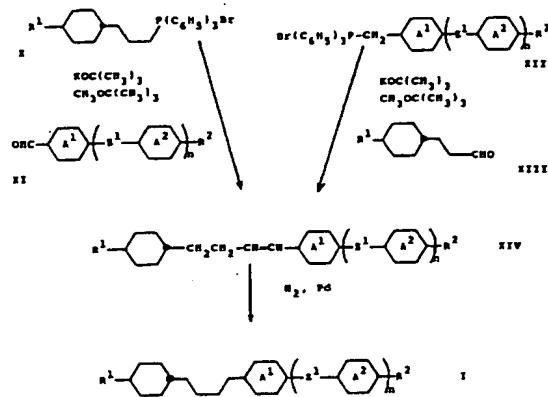
えられる場合に残留する。

中間相の範囲、しきい電位、応答速度、透過曲線の立上り勾配などは、また、アルケニル、アルケニルオキシなどのような不飽和基中のC=C二重結合の位置を選択することによって変えることができる。効果は、基本的に、たとえば Mol. Cryst. Liq. Cryst. 122, 241 (1985), 131, 109 (1985) 及び 148, 123 (1987) から知られている。1E-アルケニル、3E-アルケニル、4Z-アルケニル、2E-アルケニルオキシ、3Z-アルケニルオキシなどのようなどんな異種原子を包含する鎖でも、1-位（特にE-異性体）、3-位（特にE-異性体）又は4-位（特にZ-異性体）に二重結合を有する残基が好みしい。さらに二重結合はまた、特にスマートチック液晶に用いる化合物の場合には、好みしくは末端位置にあることができる。6-ヘプテニル、7-オクテニル、8-ノネニル、9-デセニル、10-ウンデセニル、11-ドデセニル、5-ヘキセニルオキシ、6-ヘプテニルオキシ、7-オクテニルオキシ

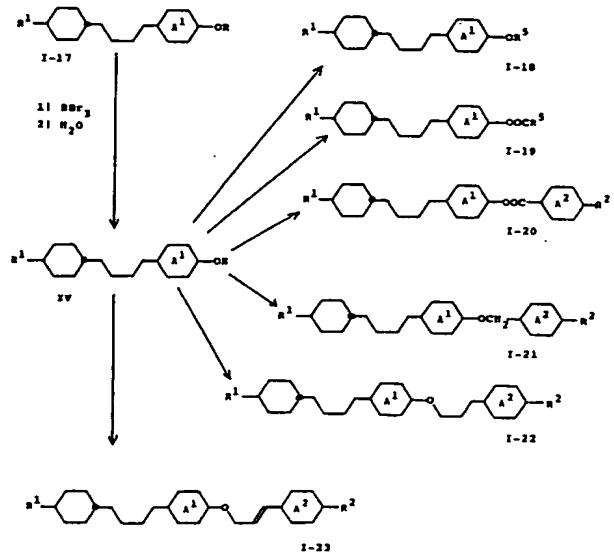
圖式 1



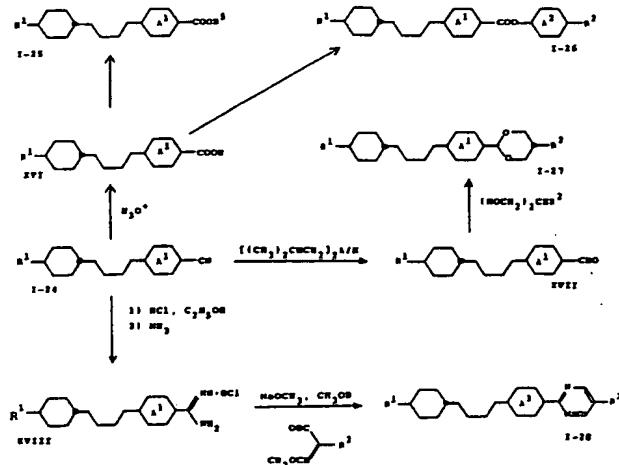
図式2



図式3



図式4



出発物質は、既知の化合物であるか、又はその類縁体であって、既知の方法により製造することができる。特に図式1のグリニヤール試薬や、対応する臭化物からの図式2のホスホニウム塩の製造はこの分野の技術に詳しい者にはよく知られている。式IV及びVIIのニトリル、及び式XII及びXIIIのアルデヒドは既知の液晶であるか、液晶又はそのような化合物の類縁体のための既知の中間体である。

ブタン架橋基の他の位置における結合は、図式1及び2に示される反応と同様に行われる。

図式1による水素化リチウム、アルミニウム及び塩化アルミニウムによる還元の場合、ジオキサン環及びエステル基が水素化されてしまうという危険がある。さらに、図式2による触媒的水素添加の場合、側鎖又は別の架橋基 (Z'、Z"又はZ''')における二重結合もまた水素化される。しかしながら、ジオキサン環又はエステル結合を有する式Iの化合物は、Fouquet-Schlosser 反応

(たとえば、式IIの化合物を式IIIの化合物と反応させる、又は式VIの化合物をVIIの化合物と反応させる)又は図式2によって得ることができる。一方、二重結合を有する化合物は図式1に示されている方法によって反応させることができる。

しかしながら、好ましくは、エーテル及びエステル結合、複素環、C=C二重結合などはブタン架橋基を合成した後でのみ形成される。適した方法は、当該技術に精通した者には、既知の、液晶物質の製造からよく知られているであろう。そのような反応の例を図式3及び4に示す。アルケニル置換基の導入及び鎖長延長反応に加えて、他の方法が、例えば、西独公開特許0122389号、0169327号、0172360号、0167912号、0168683号及び0242716号に示されている。

式I-18、I-21、I-22又はI-23を与えるための式XVIの化合物のエーテル化は、炭酸カリウムの存在下に対応する臭化物又はヨウ化

に多数のものが知られており、その多くは商業的に入手することができる。

したがって、本発明はまた、少なくとも1種の成分が式Iの化合物(特に好ましいとして言及された化合物の1種)であることを特徴とする少なくとも2種の成分を有する液晶混合物に関するものである。

良好な溶解度と、一方では大幅な性質の変化及び適用フィールドを有することに関しては、本発明による混合物中の式Iの化合物の量は、広い範囲に変化することができ、約0.1~100重量%の量にすることができる。例えば、混合物は、式Iの化合物からなることができる。他方、例えばキラルなドーピング物質が、しばしば比較的小量、例えば約0.1~10重量%で用いられる。しかしながら、一般に本発明による混合物中の式Iの化合物の量は約1~60重量%である。一般に、約5~30重量%の範囲が好ましい。

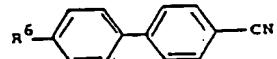
ネマチック又はコレステリック液晶としての用

物と反応させるという、それ自身既知の方法によって行われる。R⁶にエステル基を有する式I-18の化合物も、好ましくは式XVIの混合物をトリフェニルホスフィン及びジエチルアゾジカルボン酸の存在下に対応するオキシエステルと反応させることによって製造することができる。

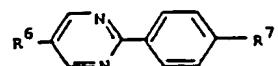
式I-19、I-20、I-25及びI-26のエステルの製造は、例えば式XVIの化合物を対応するカルボン酸と反応させる、又は式XVIIの化合物を4-(ジメチルアミノ)ピリジン及びN,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミドの存在下に対応するアルコール又はフェノールと反応させるなどの既知の方法によって行うことができる。

式Iの化合物は、相互の混合物及び/又は他の液晶成分との混合物の形態で使用することができる。好適な液晶成分は、例えばD. Demus等: Flüssige Kristalle in Tabellen. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig. Volumes I及びIIによって当該技術に精通した者

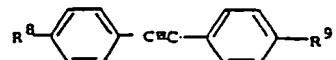
途に用いる本発明の混合物は、好ましくは、式Iの1種又は2種以上の化合物のほかに、次の一般式の化合物の群からの1種又は2種以上の化合物を含有する。



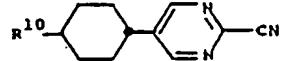
XIX



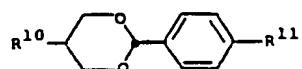
XX



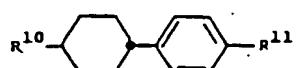
XXI



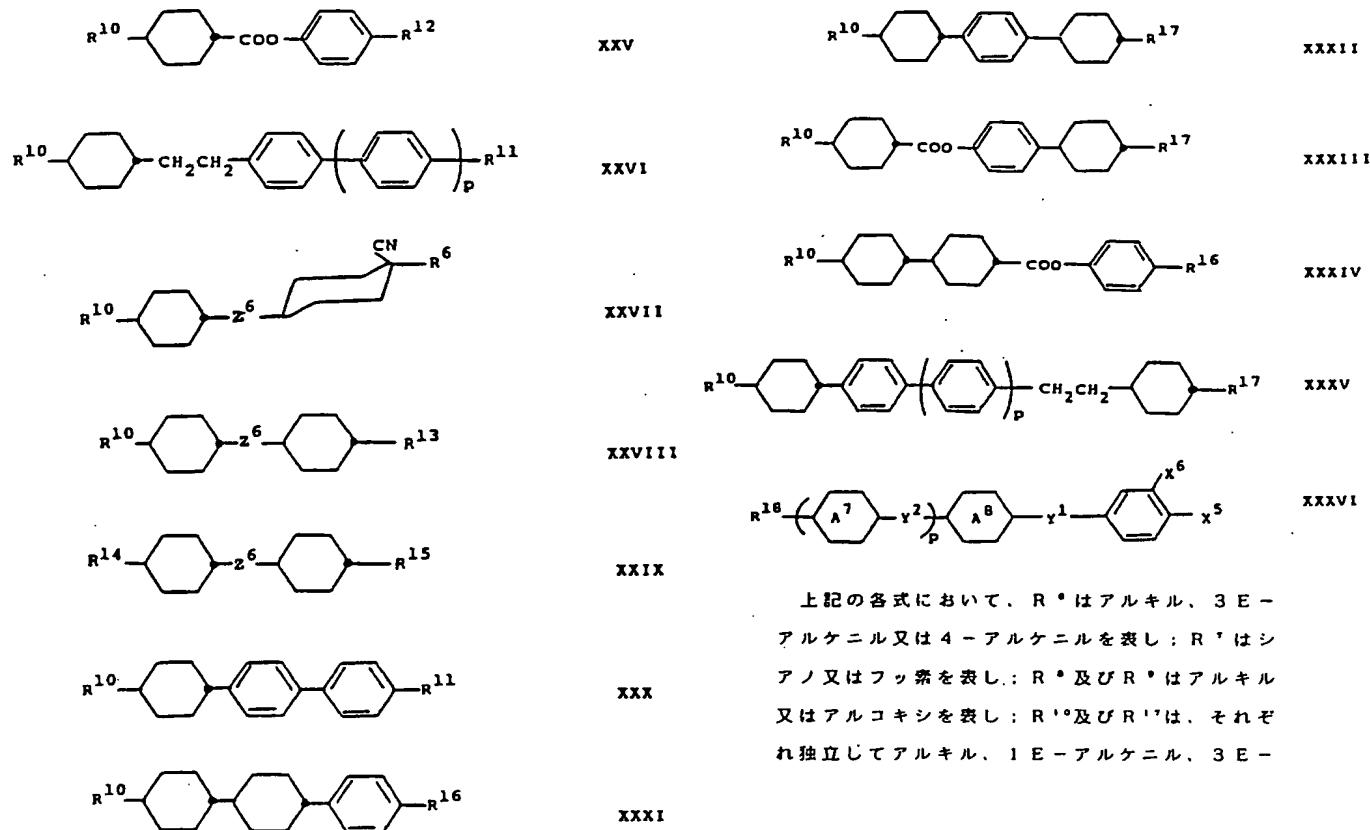
XXII



XXIII



XXIV

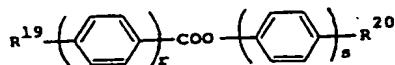


アルケニル又は4-アルケニルを表し：R¹¹はシアノ、-NCS、アルキル、1E-アルケニル、3E-アルケニル、4-アルケニル、アルコキシ、2E-アルケニルオキシ又は3-アルケニルオキシを表し：R¹²はアルコキシ、2E-アルケニルオキシ又は3-アルケニルオキシを表し：R¹³はアルコキシ、2E-アルケニルオキシ又は3-アルケニルオキシを表し：R¹⁴はアルキル、1E-アルケニル、3E-アルケニル又は4-アルケニルを表し：R¹⁵はアルキル、1E-アルケニル又は4-アルケニルを表し：R¹⁶はアルコキシ、2E-アルケニルオキシ又は3-アルケニルオキシを表し：R¹⁷はシアノ、アルキル、1E-アルケニル、3E-アルケニル、4-アルケニル、アルコキシ、2E-アルケニルオキシ又は3-アルケニルオキシを表し、X¹はフッ素又は塩素を表し：X²は水素、フッ素又は塩素を表し：R¹⁸はアルキル、3E-アルケニル、4-アルケニル、アルコキシ、2E-アルケニルオキシ又は3-アルケニルオキシを表し：基Y¹は

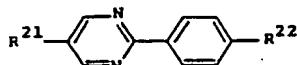
及び Y_2 の一方は、共有単結合、 $-COO-$ 、 $-OOC-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 又は $-OCH_2-$ を表し；基 Y_1 及び Y_2 の他方は、共有単結合を表し；環 A' 及び A'' は、それぞれ独立して、トランス-1, 4-シクロヘキシレン（場合によっては、2個の非隣接の CH_2 基は酸素によって置換されていてもよい）又は 1, 4-フェニレン（場合によっては、1個の CH 基又は2個の CH_2 基は酸素によって置換されていてもよい）を表す。

好ましくは、残基 R¹ 及び R² ～ R¹⁰ は、それぞれの場合において最高 12 個まで、特にそれぞれの場合において最高 7 個までの炭素原子を有する。

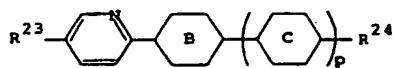
スメクチック液晶（特に、チルトスメクチック又はキラルなチルトスメクチック相）としての用途に用いる本発明による混合物は、好ましくは、式Ⅰの1種又は2種以上の化合物のほかに、次の一般式の化合物の群からの1種又は2種以上の化合物を含有する。



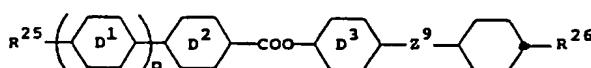
XXXVII



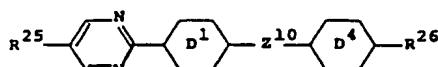
XXXVIII



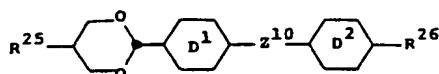
XXXIX



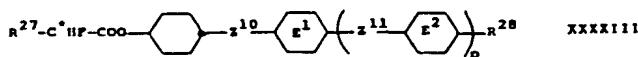
XL



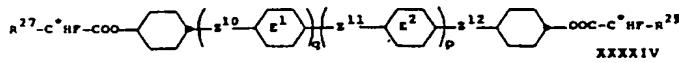
XXXXI



XXXXII



XXXXIII

-OOC-によって置換されていてもよい)を表し: 環 D¹、D² 及び D³ は、それぞれ独立

して、非置換又はシアノ、ハロゲン又は低級アルキルで置換された 1,4-フェニレンを表し: Z⁰ は共有単結合、-CH₂CH₂-、-OCH₃、-COO- 又は -OOC- を表し、R¹⁰ 及び R²⁰ は、それぞれ独立して、非置換又はハロゲンで置換された C₁~C₁₀-アルキル又は C₁~C₁₀-アルケニル (場合によっては、1 個の CH₃ 基又は 2 個の非隣接の CH₂ 基は酸素によって置換されていてもよい) を表し: 環 D⁴ はトランス-1,4-シクロヘキシレンあるいは非置換又はハロゲン又は低級アルキルで置換された 1,4-フェニレンを表し: Z¹⁰、Z¹¹ 及び Z¹² は、それぞれ独立して、共有単結合、-COO-、-OOC-、-CH₂CH₂-、-OCH₃ 又は -CH₂O- を表し: R¹⁰ 及び R²⁰ は、それぞれ独立して、C₁~C₁₀-アルキル又は C₁~C₁₀-アルケニル (場合によっては、1 個の

上記の各式において、R¹⁰ 及び R²⁰ は、18 個までの炭素原子を有するアルキル、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルカノイルオキシ又はアルコキシカルボニルを表し: r 及び s は、それぞれ独立して 1 又は 2 を表し: R¹⁰ 及び R²⁰ は、18 個までの炭素原子を有するアルキル、アルコキシ又はアルケニルオキシを表し: 環 B は非置換又はハロゲン及び/又はメチル基で置換された 1,4-フェニレンを表し: 環 C はトランス-1,4-シクロヘキシレンあるいは非置換又はハロゲン及び/又はメチルで置換された 1,4-フェニレンを表し: p 及び q は、それぞれ独立して、0 又は 1 の数を表し: R¹⁰ 及び R²⁰ は、それぞれ独立して、非置換又はハロゲンで置換された C₁~C₁₀-アルキル又は C₁~C₁₀-アルケニル (場合によっては、1 個の CH₃ 基又は 2 個の非隣接の CH₂ 基は -O-、-COO- 及び/又は

CH_3 基は酸素によって置換されていてもよい)を表し: R^{20} は非置換又はハロゲン原子で置換された $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ -アルキル又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ -アルケニル(場合によっては、1個の CH_3 基は酸素によって置換されていてもよく、及び/又は場合によっては、1個の CH_3 基はエステル基- COO -又は- OCO -によって置換されていてもよい)を表し: 環 E^1 及び E^2 は、それぞれ独立して、非置換又はハロゲン、シアノ及び/又はメチルで置換された 1, 4-フェニレン(場合によっては、1個の CH_3 基又は2個の CH_3 基は窒素によって置換されていてもよい)を表し: そして C^* は、キラルな炭素原子を表す。

液晶混合物及び電気光学装置の製造は、それ自体既知の方法で行うことができる。

本発明を、さらにくわしく以下の例によって説明する。キラルな化合物の光学的対掌体は、それぞれの場合において同じ相転移温度と、符号が逆で絶対値が同じねじれ値を有している。相転移を特徴づけるために使用される略号は、次の定義を

留物を精製した。エタノールから再結晶させて、融点 ($\text{C}-\text{S}_1$) 29°C 及び透明点 (S_1-I) 43°C の純粋な 1-ブチルオキシ-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼンを 16 g 得た。

出発物質として使用した 1-ブチルオキシ-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼンは、次のようにして製造した。

(4-ブチルオキシフェニル)メチルトリフェニルホスホニウムプロミド 54 g 及び無水 tert -ブチルメチルエーテル 450 mL の混合物を、 0°C で窒素ガスを通しながら、固体カリウム- tert -ブチラート 12 g を加えた。添加完了後、反応混合液を 0°C でさらに 15 分間攪拌し(それにより、深いオレンジ色になる)、それから、 0°C で 30 分間かけて、 15 g の 3-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)プロピオノアルデヒドを無水 tert -ブチルメチルエーテル 150 mL に溶かした溶液を加えた。その後、反応混合

有する。

C は、結晶を表し、

S は、スメクチックを表し、

S_1 、 S_2 、 S_3 などは、スメクチック A、B、Cなどを表し、

S^* 、 S^{**} などは、キラルなスメクチック C、Fなどを表し、

N は、ネマチックを表し、

N^* は、コレステリックを表し、

I は等方性を表す。

例 1

1-ブチルオキシ-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン(シス/トランス混合物) 19 g 、無水のトルエン 200 mL 及び無水の酢酸エチル 100 mL の混合物に炭素担持バラジウム(10%) 2 g を加え、常圧、室温で水素の吸収が止まるまで水素添加した。無機物質を沪別し、沪液を濃縮した。溶離剤としてトルエン/酢酸エチルを使用してシリカゲル上でクロマトグラフィーによって残

液を室温で一夜攪拌し、水 $1,000\text{ mL}$ に注加し、ジエチルエーテル 200 mL ずつで 3 回抽出した。有機相を濃塩化ナトリウム溶液 500 mL ずつで 2 回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、沪過した後、濃縮を行った。溶離剤としてヘキサン/トルエン(容量比 4:1)を使用して、残留物をシリカゲル上でクロマトグラフィー処理し、1-ブチルオキシ-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン(シス/トランス混合物) 21 g を得た。エタノールから再結晶させて融点 ($\text{C}-\text{S}_1$) 46°C 、 S_1-S_2 74°C 、 S_1-N 76°C 及び透明点 ($\text{N}-\text{I}$) 91°C の純粋なトランス異性体を得た。

以下の化合物を、同様な方法で製造することができた。

1-フルオロ-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン、融点 ($\text{C}-\text{I}$) 13°C 、透明点 ($\text{N}-\text{I}$) -17°C ;

特開平3-66632(15)

1-クロロ-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン；

1-ブロモ-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン；

1-ヨード-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン；

1.2-ジフルオロ-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン、融点(C-I)6℃；

1-メチル-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン；

1-(トリフルオロメチル)-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン；

1-(トリフルオロメトキシ)-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-

キシリル]シクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン；

1-(トリフルオロメトキシ)-4-[4-(トランス-4-[トランス-4-プロピルシクロヘキシル]シクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン、融点(C-S)47℃、S-N86℃、融点(N-I)111℃；

4-[4-(トランス-4-[トランス-4-プロピルシクロヘキシル]シクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゾニトリル；

2-フルオロ-4-[4-(トランス-4-[トランス-4-プロピルシクロヘキシル]シクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゾニトリル；

1-エトキシ-2,3-ジフルオロ-4-[4-(トランス-4-[トランス-4-プロピルシクロヘキシル]シクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン；

1-フルオロ-4-[4-(トランス-4-[トランス-4-ベンチルシクロヘキシル]シクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン；

-ブチル]ベンゼン、融点(C-I)18℃、澄明点(N-I)-12℃；

4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゾニトリル、融点(C-I)51℃、澄明点(N-I)39℃；

1-フルオロ-4-[4-(トランス-4-[トランス-4-プロピルシクロヘキシル]シクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン、融点(C-S)56℃、S-N87℃、澄明点(N-I)116℃；

1.2-ジフルオロ-4-[4-(トランス-4-[トランス-4-プロピルシクロヘキシル]シクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン、融点(C-S)39℃、S-N69℃、澄明点(N-I)103℃；

1-メチル-4-[4-(トランス-4-[トランス-4-プロピルシクロヘキシル]シクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン；

1-(トリフルオロメチル)-4-[4-(トランス-4-[トランス-4-プロピルシクロヘキシル]シクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン；

1.2-ジフルオロ-4-[4-(トランス-4-[トランス-4-ベンチルシクロヘキシル]シクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン；

1-メチル-4-[4-(トランス-4-[トランス-4-ベンチルシクロヘキシル]シクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン；

1-(トリフルオロメチル)-4-[4-(トランス-4-[トランス-4-ベンチルシクロヘキシル]シクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン；

1-(トリフルオロメトキシ)-4-[4-(トランス-4-[トランス-4-ベンチルシクロヘキシル]シクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン；

4-[4-(トランス-4-[トランス-4-ベンチルシクロヘキシル]シクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゾニトリル；

2-フルオロ-4-[4-(トランス-4-[トランス-4-ベンチルシクロヘキシル]シクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゾニトリル；

特開平3-66632(16)

1-エトキシ-2,3-ジフルオロ-4-[4-
-(トランス-4-[トランス-4-ベンチルシ
クロヘキシル]シクロヘキシル)-1-ブチル]
ベンゼン。

例2

4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘ
キシル)-1-ブチル]フェノール0.3g、ヨ
ウ化メチル0.14g、炭酸カリウム0.6g及
び無水ブタノン50mlの混合物を一夜加熱還流
した。ついで、冷却した反応混合物を水に注加し、
ジエチルエーテル50mlずつで3回抽出した。合
した有機相を水500mlで洗浄し、硫酸マグネシ
ウム上で乾燥し、沪過した後、濃縮を行った。トル
エンを使用して、残留物をシリカゲル上でクロ
マトグラフィー処理し、エタノールから再結晶さ
せて、融点(C-I)27℃、澄明点(S.-I)
16℃の純粋な1-メトキシ-4-[4-
(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-
1-ブチル]ベンゼンを得た。

出発物質として使用した4-[4-(トランス

1-エトキシ-4-[4-(トランス-4-ベ
ンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼ
ン、融点(C-S.)18℃、澄明点(S.-I)
31℃:

1-ブロビルオキシ-4-[4-(トランス-
4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベ
ンゼン、融点(C-I)39℃、澄明点(S.-I)
28℃:

1-ベンチルオキシ-4-[4-(トランス-
4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベ
ンゼン:融点(C-S.)31℃、澄明点(S.-I)
39℃:

1-ヘキシルオキシ-4-[4-(トランス-
4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベ
ンゼン:

1-ヘプチルオキシ-4-[4-(トランス-
4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベ
ンゼン:

1-オクチルオキシ-4-[4-(トランス-
4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベ

-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]
フェノールは、次のようにして製造した。

1-ブチルオキシ-4-[4-(トランス-4-
-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベン
ゼン16g及び無水ジクロロメタン100mlの混
合物に、0℃で窒素ガスを通しながら、三臭化ホ
ウ素のジクロロメタン1モル溶液50mlを加え
た。添加完了後、反応混合液をさらに2時間室温
で攪拌した後、慎重に水200mlを加えた。有機
相を分離し、水相をジクロロメタン100mlずつ
で3回逆抽出した。合した有機相を水1,000
ml、炭酸カリウム希薄溶液500ml及び再び水
1,000mlで続けて洗浄し、硫酸マグネシウム
上で乾燥し、沪過し、ついで濃縮した。ヘキサン
から残留物を再結晶させて、融点86℃の純粋
な4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘ
キシル)-1-ブチル]フェノール11gを得
た。

以下の化合物を、同様な方法で製造するこ
とができた。

ンゼン:

1-[トランス-4-ベンチルシクロヘキシ
ル]メトキシ]-4-[4-(トランス-4-ベ
ンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼ
ン、融点(C-S.)42℃、澄明点(S.-I)
108℃:

1-[3-(トランス-4-ベンチルシクロヘ
キシル)-1-ブロビルオキシ]-4-[4-
(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-
-ブチル]ベンゼン、融点(C-S.)52℃、澄
明点(S.-I)94℃:

1-[3E-(トランス-4-ベンチルシクロ
ヘキシル)アリルオキシ]-4-[4-(ト
ラス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブ
チル]ベンゼン、融点(C-S.)77℃、S-
S.94℃、S.-N99℃、澄明点(N-I)
107℃。

例3

2,3-ジフルオロ-4-ヘプチルオキシ安息
香酸1.9g、4-[4-(トランス-4-ベン

チルシクロヘキシル) - 1 - プチル] フェノール 2 g 及び 4 - (ジメチルアミノ) ピリジン 0.1 g をジクロロメタン 250 ml に溶解し、溶液を攪拌しながら、N, N' - ジシクロヘキシルカルボジイミド 1.6 g を少しづつ 10 分かけて加えた。混合物を室温で一夜攪拌し、沪過した。沪液をジクロロメタンで希釈し、飽和炭酸ナトリウム 50 ml ずつで 2 回洗浄し、ついで水で洗浄して硫酸マグネシウム上で乾燥し、沪過した後、濃縮した。残留物をシリカゲル上でトルエン/酢酸エチル (容量比 4 : 1) を使用してクロマトグラフィー処理し、エタノールから再結晶させて、融点 (C - Sc) 67°C, Sc - N 70°C、澄明点 (N - I) 128°C の 2, 3 - ジフルオロ - 4 - ヘプチルオキシ安息香酸 - 4 - [4 - (トランス - 4 - ベンチルシクロヘキシル) - 1 - プチル] - フェニルエステル 2 g を得た。

以下の化合物を、同様の方法で製造することができた。

2. 3 - ジフルオロ - 4 - オクチルオキシ安息

香酸 - 4 - [4 - (トランス - 4 - ベンチルシクロヘキシル) - 1 - プチル] フェニルエステル、融点 (C - Sc) 56°C, Sc - N 107°C、澄明点 (N - I) 118°C :

トランス - 4 - ベンチルシクロヘキサンカルボン酸 - 4 - [4 - (トランス - 4 - ベンチルシクロヘキシル) - 1 - プチル] フェニルエステル、融点 (C - Sc) 59°C, Sc - N 135°C、澄明点 (N - I) 139°C :

4 - [4 - (トランス - 4 - ベンチルシクロヘキシル) - 1 - プチル] - 4' - [2 (R) - フルオロヘキサノイルオキシ] ピフェニル、融点 (C - Sc) 68°C、澄明点 (Sc - I) 140°C。

例 4

4 - [4 - (トランス - 4 - ベンチルシクロヘキシル) - 1 - プチル] 安息香酸 2 g, 4 - フルオロフェノール 0.7 g, N, N' - ジシクロヘキシルカルボジイミド 1.5 g, 4 - (ジメチルアミノ) ピリジン 0.1 g 及びジクロロメタン

香酸 - 4 - [4 - (トランス - 4 - ベンチルシクロヘキシル) - 1 - プチル] フェニルエステル、融点 (C - Sc) 70°C, Sc - N 82°C、澄明点 (N - I) 123°C :

2, 3 - ジフルオロ - 4 - ノニルオキシ安息香酸 - 4 - [4 - (トランス - 4 - ベンチルシクロヘキシル) - 1 - プチル] フェニルエステル、融点 (C - Sc) 71°C, Sc - N 91°C、澄明点 (N - I) 121°C :

2, 3 - ジフルオロ - 4 - デシルオキシ安息香酸 - 4 - [4 - (トランス - 4 - ベンチルシクロヘキシル) - 1 - プチル] フェニルエステル、融点 (C - Sc) 69°C, Sc - N 96°C、澄明点 (N - I) 120°C :

2, 3 - ジフルオロ - 4 - ウンデシルオキシ安息香酸 - 4 - [4 - (トランス - 4 - ベンチルシクロヘキシル) - 1 - プチル] フェニルエステル、融点 (C - Sc) 58°C, Sc - N 103°C、澄明点 (N - I) 119°C :

2. 3 - ジフルオロ - 4 - ドデシルオキシ安息

100 ml を例 3 と同様の方法で反応させ、融点 (C - N) 63°C、澄明点 (N - I) 104°C の 4 - [4 - (トランス - 4 - ベンチルシクロヘキシル) - 1 - プチル] 安息香酸 - 4 - フルオロフェニルエステル 1.8 g を得た。

出発物質として使用した 4 - [4 - (トランス - 4 - ベンチルシクロヘキシル) - 1 - プチル] 安息香酸は、次のようにして製造した。

4 - [4 - (トランス - 4 - ベンチルシクロヘキシル) - 1 - プチル] ベンゾニトリル 3.6 g、濃硫酸 300 ml、冰酢酸 300 ml 及び水 300 ml の混合物を 120°C で一夜加熱した。冷却した反応混合物を水 2,000 ml に注加し、それにより得られた沈殿を吸引沪過し、減圧乾燥し、大量の水で洗浄し、ついでエタノールから再結晶した。融点 (C - N) 195°C、澄明点 (N - I) 199°C の純粋な 4 - [4 - (トランス - 4 - ベンチルシクロヘキシル) - 1 - プチル] 安息香酸 2.8 g を得た。

以下の化合物を、同様な方法で製造することができた。

できた。

4 - [4 - (トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル] 安息香酸-4-クロロフェニルエステル、融点(C-N) 75°C、澄明点(N-I) 126°C:

4 - [4 - (トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル] 安息香酸-4-ブロモフェニルエステル、融点(C-N) 80°C、S-N 58°C、澄明点(N-I) 128°C:

4 - [4 - (トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル] 安息香酸-4-ヨードフェニルエステル、融点(C-N) 92°C、澄明点(N-I) 125°C:

4 - [4 - (トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル] 安息香酸-4-シアノフェニルエステル、融点(C-N) 78°C、澄明点(N-I) 151°C:

4 - [4 - (トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル] 安息香酸-2-フルオロ-4-シアノフェニルエステル:

4 - [4 - (トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル] 安息香酸-4-ベンチルフェニルエステル:

4 - [4 - (トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル] 安息香酸-トランス-4-ブロビルシクロヘキシルエステル:

4 - [4 - (トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル] 安息香酸-4-トリフルオロメトキシフェニルエステル、融点(C-N) 71°C、澄明点(N-I) 109°C.

例5

トルエン 50 ml に溶かした 4 - [4 - (トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル] ベンズアルデヒド 3 g 及び 2-ベンチル-1, 3-ブロバンジオール 1. 7 g の溶液に濃度 10% (容量) の硫酸を 2 滴加えた。化合物を 2 時間加熱沸騰させ、それによって得られた水を同時に留去した。さらに、トリエチルアミン 4 滴を反応化合物に加えた。冷却後、化合物を 1 N 炭酸水素ナトリウム溶液 50 ml 及び水 50 ml ずつで 2

4 - [4 - (トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル] 安息香酸-3-フルオロ-4-シアノフェニルエステル、融点(C-N) 59°C、澄明点(N-I) 132°C:

4 - [4 - (トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル] 安息香酸-3, 4-ジフルオロフェニルエステル、融点(C-N) 50°C、澄明点(N-I) 88°C:

4 - [4 - (トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル] 安息香酸-2, 3-ジフルオロ-4-エトキシフェニルエステル:

4 - [4 - (トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル] 安息香酸-2, 3-ジシアノ-4-ベンチルフェニルエステル:

4 - [4 - (トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル] 安息香酸-4-メチルフェニルエステル:

4 - [4 - (トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル] 安息香酸-4-ブロビルフェニルエステル:

回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、沪過した後、濃縮した。残留物をシリカゲル上でトルエンを使ってクロマトグラフィー処理し、アセトンから再結晶させて、融点(C-N) 73°C、澄明点(N-I) 106°C のトランス-5-ベンチル-2 - [4 - (トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル] フェニル] - 1, 3-ジオキサン 1. 2 g を得た。

出発物質として使用した 4 - [4 - (トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル] ベンズアルデヒドは、次のようにして製造した。

無水ジクロロメタン 200 ml に溶かした 4 - [4 - (トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル] ベンゾニトリル 10 g の溶液を、-78°C で窒素ガスを通しながら、ヘキサン (容量の 20%) に溶かした水素化ジソブチルアルミニウムの溶液 50 ml を加えた。添加完了後、反応混合物を室温でさらに 8 時間攪拌し、水 200 ml で処理し、ジクロロメタン 100 ml ずつ

で3回抽出した。合した有機相を水500mLずつで2回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、沪過し、濃縮した。4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]-ベンズアルデヒド7.5gを得た。

以下の化合物を同様な方法で製造することができた。

トランス-5-プロピル-2-(4-[4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-1-ブチル]フェニル)-1,3-ジオキサン:

トランス-5-プロピル-2-(4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]フェニル)-1,3-ジオキサン:

トランス-5-ベンチル-2-(4-[4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-1-ブチル]フェニル)-1,3-ジオキサン。

例 6

水素化アルミニウムチリウム1.3gと無水ジエチルエーテル100mLの混合物を窒素ガスを通してながら0℃の温度に置き、塩化アルミニウム

た。

出発物質として使用した1-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)ブタノイル]ベンゼンは、次のようにして製造した。

窒素ガスを通してながらマグネシウムの削り片0.6gを無水ジエチルエーテル5gで覆い、それからヨウ素の結晶を加えた後、無水ジエチルエーテル50mLに溶かした3-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブロピルブロミド7gの溶液を加えた。添加完了後、混合物を還流するためにさらに30分加熱した。反応混合物を無水ジエチルエーテル50mL中の4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)ベンゾニトリル2.6gの溶液で処理し、ついで微還流下で一夜加熱した。冷却した混合物を25%塩酸水200mLで処理し、有機相を分離した。水相をジエチルエーテル50mLずつで3回抽出した。合した有機相を水500mL、濃炭酸カリウム溶液250mL及び再び水500mLで洗浄し、硫酸マグネシウム

10gと無水ジエチルエーテル200mLとの溶液を加えた。添加完了後、混合物をさらに室温で20分攪拌し、これに30分かけて1-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)ブタノイル]ベンゼン9gと無水ジクロロメタン100mLとの溶液を加えた。添加完了後、反応混合物を微還流下で一夜加熱し、ついで0℃に冷却して、水50mL及び25%の塩化水素酸500mLを加えた。有機相を分離し、水相をジエチルエーテル100mLずつで3回逆抽出した。合した有機相を水500mL、濃炭酸カリウム溶液250mL及び再び水500mLで洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、沪過した後、濃縮した。残留物をシリカゲル上でトルエンを用いてクロマトグラフィー処理し、アセトンから再結晶して融点(C-S.)50℃、透明点(S.-I.)111℃の1-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン5.7gを得

ネシウム上で乾燥し、沪過した後、濃縮した。エタノールから残留物を再結晶し、融点(C-S.)75℃、S.-N 89℃、透明点(N-I)116℃の1-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン4.1gを得た。

以下の化合物を、同様な方法で製造することができた。

1-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-4-[4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン:

1-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン:

1-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル)-4-[4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-1-ブチル]ベンゼン:

4-(トランス-4-プロピルシクロヘキシル)-4-[4-(トランス-4-プロピルシ

クロヘキシル) - 1 - ブチル] ピフェニル:

4 - (トランス - 4 - プロピルシクロヘキシル) - 4' - [4 - (トランス - 4 - ベンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] ピフェニル:

4 - [2 (S) - メチルブチルオキシ] - 4' - [4 - (トランス - 4 - ベンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] ピフェニル:

1 - [2 - (トランス - 4 - ベンチルシクロヘキシル) - 1 - エチル] - 4 - [4 - (トランス - 4 - ベンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] ベンゼン:

2 - (4 - [4 - (トランス - 4 - ベンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] フェニル - 5 - プロピルビリジン:

2 - (4 - [4 - (トランス - 4 - ベンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] フェニル - 5 - ブチルビリジン:

2 - (4 - [4 - (トランス - 4 - ベンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] フェニル - 5 - ベンチルビリジン:

キシル) - 1 - ブチル] フェニル) - 6 β - ベンチルナフタレン。

例 7

4 - ヒドロキシ - 4' - [4 - (トランス - 4 - ベンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] ピフェニル 4 g, L (-) - 乳酸エチル 1.3 g, トリフェニルホスフェート 2.9 g 及びテトラヒドロフラン 100 ml の溶液にアゾジカルボン酸ジエチル 1.9 g を加えた。反応混合液を室温で一夜攪拌した後、濃縮し、熱ヘキサン 100 ml 中に懸濁した。そのようにして得た沈澱を沪過し、沪液を濃縮した。残留物をトルエン / エチルアセテート (容量比 4 : 1) を使用してシリカゲル上でクロマトグラフィー処理し、エタノールから再結晶させて、融点 (C - S.) 71°C, 澄明点 (S. - I) 76°C の純粋なエチル 2 (R) - [4' - (トランス - 4 - ベンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] - 4 - ピフェニリルオキシ] プロピオナート 2.9 g を得た。

出発物質として使用した 4 - ヒドロキシ - 4'

2 - (4 - [4 - (トランス - 4 - ベンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] フェニル - 5 - ヘキシルビリジン:

2 - (4 - [4 - (トランス - 4 - ベンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] フェニル - 5 - ブチルビリジン:

2 - (4 - [4 - (トランス - 4 - ベンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] フェニル - 5 - オクチルビリジン:

2 - (4 - [4 - (トランス - 4 - ベンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] フェニル - 5 - ノニルビリジン:

2 - (4 - [4 - (トランス - 4 - ベンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] フェニル - 5 - デシルビリジン:

1 - (4 - [4 - (トランス - 4 - ベンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] フェニル - 4 - ベンチルビシクロ [2. 2. 2] オクタン:

(4 α α H, 8 α β H) - デカヒドロ - 2 α - (4 - [4 - (トランス - 4 - ベンチルシクロヘ

- [4 - (トランス - 4 - ベンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] ピフェニルは、次のようにして製造した。

(S) - 4 - (2 - メチルブチル) オキシ - 4' - [4 - (トランス - 4 - ベンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] ピフェニル 2.5 g を無水ジクロロメタン 100 ml に溶かした溶液を、三臭化ホウ素のジクロロメタン 1 モル溶液と、例 2 と同様な方法で反応させ、融点 175°C の純粋な 4 - ヒドロキシ - 4' - [4 - (トランス - 4 - ベンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] ピフェニル 2.2 g を得た。

以下の化合物を、同様な方法で製造することができた。

ブチル - 2 (R) - [4' - [4 - (トランス - 4 - ベンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] - 4 - ピフェニリルオキシ] プロピオナート、融点 (C - S.) 59°C, 澄明点 (S. - I) 69°C:

エチル - 2 (R) - [4' - [4 - (トランス -

-4-プロピルシクロヘキシル) -1-ブチル] -4-ビフェニリルオキシ] プロピオナート: ブチル-2 (R) - [4' - [4- (トランス-4-ベンチルシクロヘキシル) -1-ブチル] -4-ビフェニリルオキシ] プロピオナート。

例8

窒素ガス雰囲気中で、2-デシルマロン酸アルデヒドテトラメチルアセタール0.46g、p-トルエンスルホン酸一水和物0.02g及び水0.5mlの混合物を30分間70~80℃に加熱し、これに炭酸水素ナトリウム0.5gを加えた。混合物をさらに5分間攪拌した後、沪過した。沪過残物をメタノールで洗浄した。粗製2-(メキシメチリデン)ドデカナールを含む沪液に4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル) -1-ブチル]ベンズアミジン塩酸塩を0.4gまで滴下し、メタノール10ml及び(メタノール0.42mlとナトリウム0.12gから製造した)ナトリウムメチラート溶液10mlを加えた。反応混合物を一夜攪拌し、次に濃塩酸

し、室温でさらに2日間攪拌した。その後、反応混合物を濃縮し、ジエチルエーテル300mlに懸濁させた後、沪過した。沪過残渣物をジエチルエーテルで洗った後、乾燥して、4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル) -1-ブチル]フェニルイミドエチルエーテル塩酸塩6gを得た。

b) 4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル) -1-ブチル]フェニルイミドエチルエーテル6g及びエタノール50mlに飽和エタノール性アンモニア溶液11.2mlを加えた。反応混合物を室温でさらに2日攪拌し、そして濃縮した。固体残物をエタノール50mlに溶解した後、ジエチルエーテル600mlを加えた。こうして、白色の微細な沈澱として生成物を分離した。この沈澱を沪過し、乾燥して、4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル) -1-ブチル]ベンズアミジン塩酸塩5.2gを得た。

以下の化合物を、同様な方法で製造することが

でpH3~4に調節し、ジクロロメタン50mlずつで3回抽出した。合した有機相を水100mlずつで2回洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥し、沪過した後、濃縮した。固体残物をトルエンを使用してシリカゲル上でクロマトグラフィー処理によって精製した。エタノールから再結晶させて、融点(C-S)66℃、S-Sc71℃、Sc-Sa86℃、Sa-N 102℃、透明点(N-I)109℃の純粋な5-デシル-2-[4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル) -1-ブチル]フェニル] -ビリミジン0.4gを得た。

出発物質として使用した4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル) -1-ブチル] -ベンズアミジン塩酸塩は、次のようにして製造した。

a) エタノール7.6mlに溶かした4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル) -1-ブチル]ベンゾニトリル11.6g及びトルエン100mlの溶液を0~5℃で塩化水素で飽和

できた。

5-ベンチル-2-[4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル) -1-ブチル] -フェニル]ビリミジン、融点(C-N)78℃、透明点(N-I)119℃;

5-ヘキシル-2-[4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル) -1-ブチル] -フェニル]ビリミジン、融点(C-N)79℃、透明点(N-I)113℃;

5-ヘプチル-2-[4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル) -1-ブチル] -フェニル]ビリミジン、融点(C-N)77℃、透明点(N-I)116℃;

5-オクチル-2-[4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル) -1-ブチル] -フェニル]ビリミジン、融点(C-N)69℃、Sc-N64℃、透明点(N-I)110℃;

5-ノニル-2-[4-[4-(トランス-4-ベンチルシクロヘキシル) -1-ブチル] -フェニル]ビリミジン、融点(C-Sc)74℃、

S - Sc 62°C, Sc - Sa 82°C, Sa - N

97°C, 澄明点 (N - I) 113°C:

5 - ウンデシル - 2 - [4 - [4 - (トランス - 4 - ベンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル]

- フェニル] ピリミジン, 融点 (C - Sc) 48

°C, S - Sc 71°C, Sc - Sa 81°C, Sa - N 106°C, 澄明点 (N - I) 110°C:

5 - ドデシル - 2 - [4 - [4 - (トランス - 4 - ベンチルシクロヘキシル) - 1 - ブチル] - フェニル] ピリミジン。

第1頁の続き

⑥Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号
C 07 C	25/18	8619-4H
	43/21	7419-4H
	69/75	A 6516-4H
	69/773	6516-4H
	69/92	6516-4H
	255/50	6516-4H
C 07 D	213/30	8314-4C
	213/55	8314-4C
	213/62	8314-4C
	213/79	8314-4C
	239/26	6529-4C
	239/34	6529-4C
	241/12	6529-4C
	241/18	6529-4C
C 09 K	319/06	7822-4C
	19/30	6761-4H
	19/34	6761-4H